

~~USE/ADVANTAGE - The pilger redn. may be smoothly effected by re-reducing the bending at the enlargement of the pipe. Zr alloy pipes having good resistance against stress corrosion cracks may be effected at high efficiency.~~  
- (Dwg. 1/1)

3/4 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 1992-157190 [19]  
AP - JP19900212642 19900810  
PR - JP19900212642 19900810  
TI - Mfg. zirconium alloy sheath pipe with excellent corrosion resistance - by applying Pilger tube reducing to zirconium alloy prim. pipe and recrystallisation annealing, after final Pilger rolling, stretching  
IW - MANUFACTURE ZIRCONIUM ALLOY SHEATH PIPE CORROSION RESISTANCE APPLY PILGER TUBE REDUCE ZIRCONIUM ALLOY PRIMARY PIPE RECRYSTALLISATION ANNEAL AFTER FINAL PILGER ROLL STRETCH  
PA - (MITV ) MITSUBISHI MATERIALS CORP  
PN - JP4099256 A 19920331 DW199219 006pp

Page -1-

B-DOOR

[TERMINAL-[030015.LOG]]

24.06.2003/12:34:10

ORD - 1992-03-31  
IC - B21B21/00 ; B21C1/22 ; C22F1/18 ; G21C3/06  
FS - CPI;GMPI  
DC - K05 M21 M29 P51  
AB - J04099256 Process comprises applying Pilger tube-reducing to Zr alloy made prim. pipe and recrystallisation annealing, either once or a series of times; and, after final Pilger rolling, stretching at a redn. ratio of 1-15%, followed by strain-redn. annealing.  
- The strain annealing is pref. effected prior to the stretching at a redn. ratio of 1-15%. After strain-redn. annealing followed by 1-15% stretching, strain-redn. annealing is applied again. After final Pilger rolling, recrystallisation annealing is applied followed by 1-30% stretching.  
- USE/ADVANTAGE - Provides Zr pipes for use as sheaths of nuclear reactor fuels, partic. improved in resistance against stress corrosion cracking. (Dwg. 0/0)

4/4 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 1992-157189 [19]  
AP - JP19900212641 19900810  
PR - JP19900212641 19900810  
TI - Mfg. zirconium alloy sheath pipe with stress cracking resistance - by Pilger tube rolling of zirconium alloy and stretching to specific area redn.  
IW - MANUFACTURE ZIRCONIUM ALLOY SHEATH PIPE STRESS CRACK RESISTANCE PILGER TUBE ROLL ZIRCONIUM ALLOY STRETCH SPECIFIC AREA REDUCE  
PA - (MITV ) MITSUBISHI MATERIALS CORP  
PN - JP4099255 A 19920331 DW199219 004pp  
ORD - 1992-03-31  
IC - B21B21/00 ; B21C1/22 ; C22F1/18 ; G21C3/06  
FS - CPI;GMPI;EPI  
DC - K05 M21 M26 M28 P51 X14  
AB - J04099255 Mfr. comprises applying Pilger tube-reducing to Zr alloy made prim. pipe and recrystallisation annealing, opt. several times; and, after effecting the final Pilger rolling, effecting strain reducing annealing to obtain the Zr alloy pipe, wherein, after the Pilger rolling, a stretching process at an area redn. ratio of 1-15% is applied, followed by recrystallisation annealing.  
- USE/ADVANTAGE - Provides Zr pipes for use as sheaths of nuclear reactor fuels, partic. improved in resistance against SCC.  
- In an example, an extruded Zr alloy pipe contg. 1.5 wt.% Sn, 0.2 wt.% Fe, 0.1 wt.% Cr, and balance Zr, having an outer dia. of 3.4 inch and a thickness of 0.6 inch, was subjected to a first Pilger rolling, followed by stretching to a redn. ratio of 9.9%, and then recrystallised. The Pilger rolling followed by recrystallisation was repeated twice more, to obtain a Zr pipe having excellent resistance against SCC. (Dwg. 0/0)

This Page Digitized by Me

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-99256

⑬ Int. Cl. 5

C 22 F 1/18  
B 21 B 21/00  
B 21 C 1/22  
G 21 C 3/06

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月31日

E 8015-4K  
8617-4E  
A 7217-4E

7156-2G G 21 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法

⑯ 特願 平2-212642

⑰ 出願 平2(1990)8月10日

⑱ 発明者 前 義治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発明者 磯 部 毅 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑳ 出願人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

㉑ 代理人 弁理士 富田 和夫 外1名

## 明細書

施することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

## 1. 発明の名称

耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ジルコニウム合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたジルコニウム合金ビルガー圧延素管に、外径減少率：1～15%の引張り加工を施し、ついで歪取り焼純することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

(2) ジルコニウム合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたジルコニウム合金ビルガー圧延素管に、歪取り焼純を施し、ついで外径減少率：1～15%の引張り加工を

(3) ジルコニウム合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたジルコニウム合金ビルガー圧延素管に、歪取り焼純を施し、ついで外径減少率：1～15%の引張り加工を施したのち、さらに歪取り焼純を施することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

(4) ジルコニウム合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたジルコニウム合金ビルガー圧延素管に、再結晶焼純を施し、ついで外径減少率：1～30%の引張り加工を施することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

(5) ジルコニウム合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたジルコ

ニウム合金ビルガー圧延素管に、再結晶焼純を施し、ついで外径減少率：1～30%の引張り加工を施したのち、さらに歪取り焼純を施すことを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

この発明は、原子炉燃料の被覆管として用いた場合に、優れた耐応力腐食割れ性を示すジルコニウム（以下、Zrで示す。）合金被覆管の製造法に関するものである。

#### 〔従来の技術〕

一般に、原子炉燃料の被覆管としてZr合金被覆管が用いられるることはよく知られている。上記Zr合金被覆管を製造するためのZr合金は、JIS規格のH4751に規定されているジルカロイ2またはジルカロイ4が用いられ、そのなかでも加圧水型原子炉の燃料用Zr合金被覆管としては特にジルカロイ4が用いられている。

燃料ベレットとZr合金被覆管との相互作用による被覆管の応力腐食割れを起す可能性が高くなり、長期にわたって統けて運転操業すると事故につながるなどの課題があった。

#### 〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは、かかる課題を解決し、従来よりもさらに耐応力腐食割れ性に優れたZr合金被覆管を製造すべく研究を行った結果、

上記ビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたZr合金ビルガー圧延素管に、さらに引張り加工を施すことにより、従来よりもさらに耐応力腐食割れ性に優れたZr合金被覆管を得ることができるという知見を得たのである。

この発明は、かかる知見に基づいて成されたものであって、

Zr合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して得られたZr合金ビルガー

上記Zr合金被覆管は、押し出し成形して得られた肉厚のZr合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延および歪取り焼純することにより製造され、上記ビルガー圧延は冷間圧延で行われ、上記再結晶焼純は真空雰囲気中、温度530～760℃で行われ、最後の歪取り焼純は430～490℃で行われる。

このようにして得られたZr合金被覆管には、原子炉燃料ペレットが充填され、原子炉燃料集合体に組立てられ、炉心に挿入されて使用される（これらの点については、社団法人、日本金属学会編「改訂5版 金属便覧」平成2年3月31日、丸善株式会社発行、812～815参照）。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、最近、電力供給源として原子力発電の比重が高まるにつれて原子力発電の高効率化が求められ、原子炉燃料集合体の炉内滞在時間の長期化、原子炉燃料の高燃焼度化、および原子炉の負荷追従運転等が実施され、それに伴って、原子炉

圧延素管に、

- (a) 外径減少率：1～15%の引張り加工を施し、ついで歪取り焼純する、
- (b) 歪取り焼純を施し、ついで外径減少率：1～15%の引張り加工を施す、
- (c) 歪取り焼純を施し、ついで外径減少率：1～15%の引張り加工を施したのち、さらに歪取り焼純を施す、
- (d) 再結晶焼純を施し、ついで外径減少率：1～30%の引張り加工を施す、
- (e) 再結晶焼純を施し、ついで外径減少率：1～30%の引張り加工を施したのち、さらに歪取り焼純を施す、

上記(a)～(e)のうちいずれか1つの処理を施す耐応力腐食割れ性に優れたZr合金被覆管の製造法に特徴を有するものである。

この発明の耐応力腐食割れ性に優れたZr合金被覆管の製造法において、最終ビルガー圧延して得られたZr合金ビルガー圧延素管を、直接または歪取り焼純したのち引張り加工する場合の外径

減少率は1~15%であることが好ましく、一方、最終ビルガー圧延して得られたZr合金ビルガー圧延素管を、再結晶焼純したのち引張り加工する場合の外径減少率は1~30であることが好ましい。

その理由は、最終ビルガー圧延して得られたZr合金ビルガー圧延素管を外径減少率が1%未満の引張り加工を施しても耐応力腐食割れ性向上に効果がなく、一方、最終ビルガー圧延して得られたZr合金ビルガー圧延素管を、直接または歪取り焼純した後に外径減少率：15%を越える引張り加工を施すかまたは再結晶焼純したのちに外径減少率が30%を越える引張り加工を施すと局部変形を起こすので好ましくないことによるものである。

#### [実施例]

つぎに、この発明を、実施例にもとづいて具体的に説明する。

外径：3.4インチ(86.4mm)、肉厚：0.6インチ(15.2mm)の寸法を有し、

Sn：1.5重量%、Fe：0.2重量%、

Cr：0.1重量%、を含有し、残りがZrおよび不可避不純物からなる組成のZr合金押出し素管を用意し、上記押出し素管をビルガー圧延したのち、真空雰囲気中で再結晶焼純することにより、外径：2.5インチ(63.5mm)、肉厚：0.43インチ(10.9mm)の寸法を有する中間素管を製造し、この中間素管を、さらに、ビルガー圧延および真空雰囲気中で再結晶焼純をそれぞれ3回づつ繰返し施したのち、最終ビルガー圧延して適宜サイズの寸法を有するZr合金ビルガー圧延素管を製造した。

#### 実施例1~5および比較例1~2

上記Zr合金ビルガー圧延素管を、第1表に示される外径減少率となるように引張り加工を施したのち、真空雰囲気中で歪取り焼純することにより実施例1~5および比較例1~2のZr合金被覆管を製造した。これらZr合金被覆管の製造工程も第1表に示す。

#### 実施例6~10および比較例3~4

上記Zr合金ビルガー圧延素管を、真空雰囲気

中で歪取り焼純したのち、第1表に示される外径減少率となるように引張り加工を施すことにより実施例6~10および比較例3~4のZr合金被覆管を製造した。これらZr合金被覆管の製造工程も第1表に示す。

#### 実施例11~15および比較例5~6

上記実施例6~10および比較例3~4で製造したZr合金被覆管を、さらに真空雰囲気中で歪取り焼純することにより実施例11~15および比較例5~6のZr合金被覆管を製造した。これらZr合金被覆管の製造工程も第1表に示す。

#### 実施例16~20および比較例7~8

上記Zr合金ビルガー圧延素管を、真空雰囲気中で再結晶焼純を施したのち、さらに第1表に示される外径減少率となるように引張り加工することにより実施例16~20および比較例7~8のZr合金被覆管を製造した。これらZr合金被覆管の製造工程も第1表に示す。

#### 実施例21~25および比較例9~10

上記実施例16~20および比較例7~8で製造

種別		Zr合金被覆管の製造工程				引張り加工によるZr合金管の外径減少率(%)	応力腐食割れ試験による破損までの時間(hr)
実施例	1	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	2						1.9
	3						5.5
	4						7.8
	5						10.1
比較例	1	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	2						14.4
実施例	6	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	7						0.8※
	8						17.5※
	9						引張加工時試料破断により試験できず
	10						2.1
	3						5.2
	4						9.8
比較例	3	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	4						11.9
実施例	11	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	12						14.6
	13						0.6※
	14						16.8※
	15						引張加工時局部変形により製品にならず
	5						2.1
	6						5.2
実施例	16	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	17						9.8
	18						11.9
	19						14.6
	20						0.6※
比較例	7	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	8						16.8※

(※印は、この発明の条件から外れた値を示す)

第 1 表 の 1

種別		Zr合金被覆管の製造工程				引張り加工によるZr合金管の外径減少率(%)	応力腐食割れ試験による破損までの時間(hr)
実施例	11	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	12						2.1
	13						5.2
	14						9.8
	15						11.9
比較例	5	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	6						14.6
実施例	16	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	17						0.6※
	18						16.8※
	19						引張加工時局部変形により製品にならず
	20						2.0
比較例	7	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延	再結晶焼純	(最終Zr合金ピルガーアー延素管)	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	8						4.9

(※印は、この発明の条件から外れた値を示す)

第 1 表 の 2

種別		Zr合金被覆管の製造工程					引張り加工による Zr合金管の外径 減少率(%)	応力腐食割れ試験 による破損までの 時間(hr)
実施例	21	(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延 → 再結晶焼純 → (Zr合金ビルガーアー延 最終ビルガーアー延素管) → (Zr合金被覆管)	再結晶焼純	→ (Zr合金ビルガーアー延 最終ビルガーアー延素管) → (Zr合金被覆管)	再結晶焼純	→ 引張加工	歪取り焼純	(Zr合金被覆管)
	22		→	→	→	→	2.0	26.6
	23		→	→	→	→	4.9	32.8
	24		→	→	→	→	9.5	破損せず
	25		→	→	→	→	19.3	破損せず
	9		→	→	→	→	28.8	38.8
比較例	10		→	→	→	→	0.5※	11.9
			→	→	→	→	32.1	引張加工時局部変形 により製品にならず
従来例		(Zr合金押出し素管) → ピルガーアー延 → 再結晶焼純 → (Zr合金被覆管)	→ (Zr合金被覆管)	→ (Zr合金被覆管)	→ (Zr合金被覆管)	→ (Zr合金被覆管)	—	11.5

(※印は、この発明の条件から外れた値を示す)

したZr合金被覆管を、さらに真空雰囲気中で歪取り焼鈍することにより実施例21～25および比較例9～10のZr合金被覆管を製造した。これらZr合金被覆管の製造工程も第1表に示す。

#### 従来例

上記Zr合金ビルガー圧延素管を、真空雰囲気中、温度：470°C、2時間保持の歪取り焼鈍することにより、従来例のZr合金被覆管を製造した。このZr合金被覆管の製造工程も第1表に示す。

上記実施例1～25、比較例1～10および従来例の製造方法で作製されたZr合金被覆管を360°Cに保持し、腐食性ガスとしてヨウ素ガスを濃度：6.0g/cm<sup>3</sup>となるように充填し、さらにアルゴンガスにより内側から応力：28.1kg/cm<sup>2</sup>で加圧した状態に保持し、破損に至るまでの時間を測定する耐応力腐食割れ試験を実施し、それらの測定結果をそれぞれ第1表に示した。

なお、72時間を超えて破損に至らなかったZr合金被覆管については、その時点で耐応力腐食割れ試験を中止し、「破損せず」として第1表に示

した。

第1表に示される結果から、実施例1～25の製造方法で作製されたZr合金被覆管は、いずれも従来例の製造方法で作製されたZr合金被覆管と比べて、耐応力腐食割れ性が優れており、またこの発明の条件から外れた条件で行われる比較例1～10の製造方法で作製されたZr合金被覆管（第1表において、この発明の条件から外れた条件には、※印を付して示した。）は、耐応力腐食割れ性の向上がみられず、また、加工性に問題が生じることが分る。

#### 〔発明の効果〕

上述のように、この発明の製造方法によると、最近の原子力発電の効率化による原子炉燃料集合体の炉内在時間の長期化、原子炉燃料の高燃焼度化、および原子炉の負荷追従運転等に対して、応力腐食割れを起す恐れがなく、長期にわたって統けて運転操業ができるZr合金被覆管を提供することができる。

#### 手続補正書（自発）

平成2年10月26日

特許庁長官殿

##### 1. 事件の表示

特願平2-212642号

##### 2. 発明の名称

耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法

##### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町一丁目5番2号

氏名（名称） (626) 三菱金属株式会社

代表者 永野 健

##### 4. 代理人

住所 東京都千代田区神田錦町一丁目23番地

宗保第二ビル8階

〒101 電話 (03) 233-1676・1677

氏名 弁理士 (7667) 富田 和夫

(外1名)



##### 5. 拒絶理由通知の日付

自発

##### 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の範

##### 7. 補正の内容 別紙の通り

#### 補正の内容

(1) 明細書第4頁第2行に、  
「肉厚のZr合金素管を」  
とあるを、  
「Zr合金素管に」  
に補正する。

(2) 明細書第13頁第13行に、  
「6.0g/cm<sup>3</sup>」  
とあるを、  
「6.0mg/cm<sup>3</sup>」  
に補正する。

以上

特許  
2.10.29  
- 358 -